

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 784 238 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
16.07.1997 Bulletin 1997/29

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **G03G 11/00**

(21) Numéro de dépôt: 96203702.4

(22) Date de dépôt: 24.12.1996

(84) Etats contractants désignés:  
DE ES FR GB IT NL

(30) Priorité: 15.01.1996 BE 9600029

(71) Demandeur: SOLVAY (Société Anonyme)  
B-1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeurs:  
• Barthelemy, Pierre  
1315 Pletrebals (BE)

• Putteman, Robert  
9370 Lebbeke (BE)

(74) Mandataire: Jacques, Philippe et al  
Solvay S.A.  
Département Propriété Industrielle  
310, rue de Ransbeek  
1120 Bruxelles (BE)

(54) **Fixage d'un toner par des compositions d'hydrofluorocarbones gazeuses et ces compositions**

(57) Pour fixer un toner à un support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents, on met le support d'enregistrement sur lequel est déposé le toner en contact avec un agent fixateur chimique à l'état gazeux, contenant un hydrofluorocarbure en C3-C6 et, de préférence, un co-solvant.

**EP 0 784 238 A1**

## Description

La présente invention se rapporte à un procédé de fixage d'un toner dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents et à des compositions utilisables dans ce procédé.

Il est connu d'utiliser des hydrocarbures halogénés, seuls ou mélangés à d'autres composés organiques, à l'état gazeux, comme agents fixateurs chimiques d'un toner à un support d'enregistrement dans des appareils d'impression ou de reproduction de documents, appareils dans lesquels le toner a été préalablement déposé sur le support d'enregistrement, par exemple par voie électrostatique. Il est manifeste que l'agent fixateur mis en oeuvre doit impérativement ne pas présenter de point éclair dans les conditions de température et de pression régnant dans les appareils d'impression ou de reproduction. Un agent fixateur classique est constitué d'un mélange azéotrope de 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (CFC-113) et d'acétone, tel que proposé dans le brevet US-A-4311723. Toutefois, le CFC-113 étant suspecté d'un impact négatif sur la couche d'ozone stratosphérique, des réglementations internationales interdisent à terme son utilisation. Des agents fixateurs de remplacement ont déjà été proposés, notamment du 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane (HCFC-123) ou du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HCFC-141b) (WO-A-93/10485), des compositions à base de composés perfluorés (EP-A-0465037), ainsi que des compositions à base de HCFC-141b (EP-A-0605128). Ces compositions ne sont cependant pas totalement satisfaisantes, notamment en raison de leur toxicité (HCFC-123), de leur potentiel de destruction de l'ozone non nul (HCFC-123 et HCFC-141b) et/ou de leur trop longue durée de vie atmosphérique (composés perfluorés).

La présente invention a pour but de fournir un procédé de fixage d'un toner dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents qui ne présente plus les inconvénients des procédés connus.

L'invention concerne dès lors un procédé de fixage d'un toner à un support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents, par mise en contact du support d'enregistrement sur lequel est déposé le toner avec un agent fixateur chimique à l'état gazeux, qui se caractérise en ce que l'agent fixateur contient un hydrofluorocarbure en C3-C6.

Par hydrofluorocarbure en C3-C6, on entend désigner les hydrocarbures saturés, aliphatiques ou alicycliques, constitués uniquement de carbone, de fluor et d'hydrogène, comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène. En particulier, des hydrofluorocarbures utilisables comme agent fixateur dans le procédé selon l'invention sont les hydrofluoroalcanes de formule générale  $C_aH_bF_c$ , dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 5, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1). Les hydrofluoroalcanes tels que définis ci-dessus, contenant 4 atomes de carbone sont préférés. A titre d'exemple, l'hydrofluoroalcane de l'agent fixateur utilisé dans le procédé selon l'invention peut être sélectionné parmi les composés de formule brute  $C_3H_3F_5$ ,  $C_4H_5F_5$ ,  $C_4H_4F_6$  et  $C_5H_2F_{10}$ , comme le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), le 1,1,2,2,3-pentafluoropropane (HFC-245ca), le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), le 2-méthyl-1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-365mps), le 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane (HFC-356mff), le 1,1,1,2,2,4-hexafluorobutane (HFC-356mcf) et le 1,1,1,2,2,3,4,4,6,6-décafluoropentane (HFC-4310mee). Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane convient très bien. L'agent fixateur peut, en variante, comprendre un mélange d'hydrofluorocarbures en C3-C6 tels que définis plus haut.

De préférence, l'agent fixateur contient également un co-solvant. Par co-solvant, on entend désigner un composé organique, ou un mélange de plusieurs composés organiques, miscible avec l'hydrofluorocarbure en C3-C6 dans des proportions pondérales de 1:100 à 1:1.

Des co-solvants utilisables dans les agents fixateurs mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention comprennent les alcools en C1-C3 (par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, et l'isopropanol); les cétones en C3-C6 (par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone, la méthylisobutylcétone et la diéthylcétone); les esters en C2-C8, formés au départ d'un acide carboxylique, tel que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique ou l'acide butyrique, et d'un alcool tel que le méthanol, l'éthanol ou le propanol; et les hydrocarbures chlorés en C1-C3 (par exemple le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthylène-trans et le 1,2-dichloroéthylène-cis).

Les cétones et les esters sont des co-solvants préférés. Les esters sont les co-solvants les plus préférés. Parmi les cétones, l'acétone est particulièrement préférée. Parmi les esters, l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle et le formiate de méthyle sont préférés. L'acétate d'éthyle est tout particulièrement préféré.

La teneur en hydrofluorocarbure en C3-C6 dans l'agent fixateur est avantageusement au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 60 %, du poids total de la composition d'agent fixateur. L'agent fixateur peut être constitué uniquement de l'hydrofluorocarbure en C3-C6. De préférence, la teneur en hydrofluorocarbure en C3-C6 n'excède pas 98 %, de manière particulièrement préférée 96 % et de manière tout particulièrement préférée 90 % du poids total de la composition d'agent fixateur.

La teneur en co-solvant dans l'agent fixateur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est avantageusement au moins égale à 2 %, de préférence au moins égale à 4 %, et de manière particulièrement préférée au moins égale à 10 %, du poids total de la composition d'agent fixateur. La teneur en co-solvant n'excède pas généralement 40 %, de préférence 30 % et de manière particulièrement préférée 20 %, du poids total de la composition d'agent fixateur.

L'agent fixateur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut contenir, en plus de l'hydrofluorocarbure et du co-solvant, des additifs permettant d'améliorer les performances du procédé de fixage, en particulier des stabili-

sants, tels que des nitroalcanes (par exemple le nitrométhane ou le nitroéthane) et des époxydes (par exemple l'oxyde de propylène ou l'oxyde de butylène).

Dans le procédé selon l'invention, la mise en contact du support d'enregistrement sur lequel est déposé le toner avec l'agent fixateur chimique gazeux peut être réalisée dans tout dispositif entraînant le support d'enregistrement comportant le toner à fixer dans une chambre contenant des vapeurs de l'agent fixateur. De tels dispositifs sont décrits par exemple dans le brevet US-A-4311723 et dans la demande de brevet EP-A-605128. Classiquement, le support d'enregistrement comportant l'image formée par le toner traverse une chambre de fixage dont l'atmosphère est saturée en vapeurs de l'agent fixateur, à une température de 50 à 100 °C. L'agent fixateur mis en oeuvre provoque un fixage très rapide du toner au support d'enregistrement, ce qui permet une cadence d'impression ou de reproduction élevée. Typiquement, le support d'enregistrement comportant le toner à fixer est mis en contact avec l'agent fixateur pendant une durée de 0,5 à 3 secondes.

Les toners qui peuvent être fixés par le procédé selon l'invention sont constitués de particules finement divisées, s'écoulant librement, à base de résines thermoplastiques colorées ou pigmentées, par exemple par du noir de carbone, tels que décrits notamment dans Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, 4ème Ed., Vol.9, pages 270-271, dans le chapitre relatif à l'électrophotographie. Le procédé selon l'invention s'applique en particulier au fixage de toners en poudre constitués essentiellement d'une matrice polymérique, telle que par exemple une matrice à base de polystyrène ou de polyester, et d'un pigment. Le procédé selon l'invention dans lequel l'agent fixateur contient un co-solvant est particulièrement bien adapté au fixage de toners comportant une matrice polymérique à base de polyester.

Le procédé selon l'invention permet de fixer un toner à de nombreux supports d'enregistrement, en particulier à du papier, à des feuilles transparentes en matière synthétique polymérique et à des tissus naturels ou synthétiques. L'agent fixateur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention n'altère généralement pas les supports d'enregistrement habituellement utilisés dans les procédés d'impression ou de reproduction mettant en oeuvre des toners en poudre.

L'invention concerne également les compositions contenant un hydrofluorocarbure en C3-C6 et un ester en C2-C8, correspondant aux agents fixateurs préférentiellement utilisés dans le procédé de fixage selon l'invention.

Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés à titre illustratif.

#### Exemple 1

Dans un ballon d'une capacité de 1 l, surmonté d'un condenseur, on a placé 3 ml d'un agent fixateur constitué de 80 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) et de 20 % en poids d'acétate d'éthyle, puis on a plongé le ballon dans un bain thermostatique maintenu à 95 °C, de manière à vaporiser totalement l'agent fixateur dans le ballon. On a ensuite introduit dans le ballon, pendant 2 secondes, une languette de papier sur laquelle on avait préalablement disposé du toner comportant une matrice polymérique à base de polyester (type A2.5 - S26312-F497 de Siemens-Nixdorf). Après ce traitement, le toner s'est révélé solidement fixé au papier.

#### Exemples 2-8

L'exemple 1 a été répété en remplaçant l'agent fixateur par d'autres. La nature des agents fixateurs utilisés et le degré de fixage obtenu sont rapportés au tableau I ci-après.

Tableau I

| Exemple | Agent fixateur (% poids)                        | Degré de fixage* |
|---------|---|------------------|
| 2       | HFC-365mfc / acétone (80/20)                    | +++              |
| 3       | HFC-365mfc / éthanol (80/20)                    | ++               |
| 4       | HFC-365mfc / trans-1,2-dichloroéthylène (70/30) | +                |
| 5       | HFC-365mfc / acétate d'éthyle (90/10)           | +++              |
| 6       | HFC-365mfc / formiate de méthyle (80/20)        | +++              |
| 7       | HFC-365mfc / formiate d'éthyle (80/20)          | +++              |
| 8       | HFC-365mfc / acétate de méthyle (80/20)         | +++              |

\* : +++ = excellent; ++ = très bon; + = bon

Exemples 9-11

Pour les agents fixateurs repris au tableau II, on a recherché l'existence d'un point éclair en creuset fermé (Pensky-Martens), selon la norme ASTM D93-90. Bien que des co-solvants tels que l'acétone ou l'acétate d'éthyle soient très inflammables, aucun des agents fixateurs testés ne possède de point éclair. Le HFC-365mfc a donc un effet inertant très marqué sur l'inflammabilité de ces co-solvants.

Tableau II

| Exemple | Agent fixateur (% poids)                        |  |
|---------|---|--|
| 9       | HFC-365mfc / acétate d'éthyle (80/20)           | pas de point éclair entre -38 et 35 °C |
| 10      | HFC-365mfc / acétone (80/20)                    | pas de point éclair entre -38 et 35 °C |
| 11      | HFC-365mfc / trans-1,2-dichloroéthylène (70/30) | pas de point éclair entre -30 et 40 °C |

**Revendications**

- Procédé de fixage d'un toner à un support d'enregistrement dans un appareil d'impression ou de reproduction de documents, par mise en contact du support d'enregistrement sur lequel est déposé le toner avec un agent fixateur chimique à l'état gazeux, caractérisé en ce que l'agent fixateur contient un hydrofluorocarbure en C3-C6.
- Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane de formule générale  $C_aH_bF_c$ , dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 5, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1).
- Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'agent fixateur contient du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'agent fixateur contient un co-solvant.
- Procédé selon la revendication 4, dans lequel le co-solvant est un composé choisi parmi les alcools en C1-C3, les cétones en C3-C6, les esters en C2-C8 et les hydrocarbures chlorés en C1-C3.
- Procédé selon la revendication 5, dans lequel le co-solvant est un composé choisi parmi l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle et le formiate de méthyle.
- Procédé selon la revendication 6, dans lequel le co-solvant est l'acétate d'éthyle.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel l'agent fixateur contient de 98 à 60 % en poids de l'hydrofluorocarbure en C3-C6 et de 2 à 40 % en poids du co-solvant.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel le toner comporte une matrice polymérique à base de polyester.
- Compositions contenant un hydrofluorocarbure en C3-C6 et un ester en C2-C8, utilisables dans le procédé de fixage selon l'une quelconque des revendications 4 à 9.
- Compositions selon la revendication 10, contenant un hydrofluoroalcane de formule générale  $C_aH_bF_c$ , dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 5, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1) et un ester choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle et le formiate de méthyle.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 20 3702

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)       |
| D,X   | EP 0 465 037 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING)<br>* revendications *   | 1,10  | G03G11/00                                 |
| D,A   | EP 0 605 128 A (INTERSCIENCE COMPUTER CORPORATION)<br>* le document en entier *   | 1,6   |   |
| D,A   | WO 93 10485 A (SIEMENS NIXDORF)<br>* le document en entier *  | 1,6   |   |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9412<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 94-098085<br>XP002014899<br>& JP 06 049 492 A (ASAHI GLASS)<br>* abrégé * | 10,11   |   |
| X   | WO 95 06693 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY)<br>* revendications; figures 5-8 *   | 10,11   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9506<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 95-041581<br>XP002014900<br>& JP 06 322 395 A (ASAHI GLASS)<br>* abrégé * | 10,11   | G03G                                      |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9412<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 94-094976<br>XP002014901<br>& JP 06 041 591 A (ASAHI GLASS)<br>* abrégé * | 10,11   |   |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |   |   |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>18 Février 1997  | Examineur<br>Heywood, C                   |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   |   |   |

EPO FORM 1303 03.82 (P04002)



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 20 3702

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |  |   |  |
|---|--|---|--|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes  | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)          |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9412<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 94-098083<br>XP002014902<br>& JP 06 049 490 A (ASAHI GLASS)<br>* abrégé *<br>---               | 10,11   | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9412<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 94-098084<br>XP002014903<br>& JP 06 049 491 A (ASAHI GLASS)<br>* abrégé *<br>---               | 10,11   |  |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9332<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 93-253059<br>XP002014904<br>& JP 05 171 185 A (CENTRAL GLASS)<br>* abrégé *<br>---             | 10,11   |  |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9334<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 93-270014<br>XP002014905<br>& JP 05 186 793 A (ASAHI CHEM IND CO)<br>* abrégé *<br>---<br>-/-- | 10,11   |  |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |  |   |  |
| Lieu de la recherche<br><b>LA HAYE</b>  |  | Date d'achèvement de la recherche<br><b>18 Février 1997</b>   | Examineur<br><b>Heywood, C</b>               |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |  | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |

EPO FORM 150 (01/81) (P4C02)



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 20 3702

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |   |                                     |
|---|---|---|-------------------------------------|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6) |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9342<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 93-331888<br>XP002014906<br>& JP 05 239 767 A (ASAHI CHEM IND CO)<br>* abrégé *             | 10,11   |                                     |
| X   | ---<br>DATABASE WPI<br>Week 9419<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 94-156887<br>XP002014907<br>& JP 06 100 891 A (DAIKIN KOGYO)<br>* abrégé *           | 10,11   |                                     |
| X   | ---<br>DATABASE WPI<br>Week 9325<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 93-200462<br>XP002014908<br>& JP 05 124 994 A (MITSUI FLUORO-CHEMICAL)<br>* abrégé * | 10,11   |                                     |
| X   | ---<br>DATABASE WPI<br>Week 9151<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 91-374103<br>XP002014909<br>& JP 03 252 500 A (SHOWA DENKO)<br>* abrégé *            | 10,11   |                                     |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |   |                                     |
| Lieu de la recherche<br><b>LA HAYE</b>  |   | Date d'achèvement de la recherche<br><b>18 Février 1997</b>   | Examinateur<br><b>Heywood, C</b>    |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                     |

EPO FORM 150 (03/92) (P04/02)



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 20 3702

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |  |  |
|---|---|--|--|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée                              | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)          |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9430<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 94-245847<br>XP002014910<br>& JP 06 179 897 A (ASAHI KASEI KOGYO)<br>* abrégé * | 10,11  |  |
| P,X   | WO 96 10062 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS<br>AND COMPANY)<br>* revendications; figure 9 *<br>-----  | 10,11  |  |
|   |   |  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |  |  |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>18 Février 1997 | Examineur<br>Heywood, C                      |
| <p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |   |  |  |

EPO FORM 1503 01.92 (P04 C02)